

Docket No.: 43888-292

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Soichi SHIBATA, et al.	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: January 29, 2004	:	Examiner: Unknown
	:	
For: POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENTS**

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 2003-190982, filed July 3, 2003
Japanese Patent Application No. 2003-166411, filed June 11, 2003
Japanese Patent Application No. 2003-022550, filed January 30, 2003

cited in the Declaration of the present application. Certified copies are submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Michael E. Fogarty
Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:tlb
Facsimile: (202) 756-8087
Date: January 29, 2004

43888-292

SHIBATA et al.

January 29, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月 3日

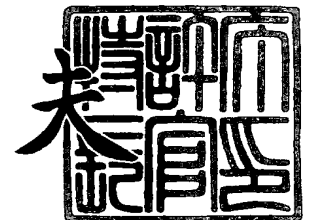
出 願 番 号
Application Number: 特願2003-190982
[ST. 10/C]: [JP2003-190982]

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2003年10月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3083811

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033750082

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 柴田 礎一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 原田 充

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 面屋 和則

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 浦田 ▲隆▼行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 長谷 伸啓

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 日下部 弘樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 小原 英夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 伊藤 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素イオン伝導性高分子電解質膜と、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む一对の電極と、前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一对の導電性セパレータと、前記導電性セパレータと水素イオン伝導性高分子電解質膜とに挟持され、かつ前記電極および前記ガス流路の周囲に位置するガasketとを具備した高分子電解質型燃料電池であって、前記ガasketが、80～100℃の純水中に完全に浸漬させた状態で50時間保持した際に、1g当たりから純水中に溶出する成分及び量が、TOCで30.0μg以下、アンモニウムイオンで50μg以下、塩化物イオンで50μg以下、臭化物イオンで20μg以下、かつ亜硫酸イオンで10μg以下である高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】 前記ガasketは、80℃以上に保持した純水またはpHが-0.3以上の酸性水溶液中に、10時間以上浸漬させる処理が行われている請求項1記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】 前記ガasketは、二酸化炭素を含むガスをバブリングし、かつ80℃以上に保持した純水中に10時間以上浸漬させる処理が行われている請求項1記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 4】 前記ガasketは、80℃以上に保持した純水またはpHが-0.3以上である酸性水溶液中で、1時間以上超音波洗浄が行われている請求項1記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 5】 前記ガasketは、ガス温度80℃以上かつ相対湿度100%のガスに、10時間以上暴露させる処理が行われている請求項1記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 6】 前記ガasketは、ガasket単体、またはセパレータと一体化したガasketである請求項2～5のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポータブル電源、電気自動車用電源、家庭内コージェネレーションシステム等に使用する高分子電解質を用いた燃料電池、特にそのガスケットに関する。

【0002】

【従来の技術】

高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気など酸素を含有する燃料ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させるものである。

この燃料電池は、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜とその両面に配置された一对の電極からなる。これを、MEA（電解質膜電極接合体）と呼ぶ。電極は、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒層、および、その外面に形成された通気性と電子導電性を併せ持つガス拡散層から構成される。ガス拡散層は、例えばカーボンペーパーやカーボンクロスなどの多孔体から形成される。

【0003】

MEAの外側には、これを機械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電氣的に直列に接続するために、グラファイトなどの導電性炭素材料や金属材料からなる導電性セパレータが配置される。セパレータがMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路が形成されている。ガス流路はセパレータと別に設けることもできるが、セパレータの表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

供給する反応ガスが電池外へリークしたり、二種類の反応ガスが互いに混合することがないように、電極の周囲、セパレータのガス流路の周囲、またはセパレータにあるガスのマニホールド孔の周囲にガスケットを配置している。このガスケットは、セパレータとMEAあるいはMEAを挟持するセパレータ間に挟まれる位置に存在させている。

これらのMEAとセパレータを交互に重ねていき、10～200セル積層し、

その積層体を集電板および絶縁板を介して端板で挟み、これらを締結ボルトで両端から固定するのが一般的な積層電池の構造である。

【0004】

このような高分子電解質型燃料電池に用いるガスケットの材料に関しては、燃料電池の運転温度（60～100℃）の環境下における耐熱性、シール性能と相関が深い弾力性、および成形性が要求される。その他にも、含水時に強い酸性を呈する高分子電解質膜と接するため、少なくとも高分子電解質膜とガスケットが接触する部分については、耐酸性が要求される。そのため、ガスケットに用いられる耐酸性に優れるゴム材料として、例えばシリコンゴムやフッ素ゴム、ポリイソプロピレンポリマー系のゴム（例えば、特許文献1参照）およびパーフルオロカーボン系の高分子などの材料がある。

【0005】

しかし、フッ素ゴムなどは硬度が高いため、この材料を用いたガスケットを配する場合、必要なガスシール性を安定的に確保するためにはガスケットの圧縮寸法精度を高くする必要がある。すなわち、セパレータやガス拡散層などの電池構成部材に関して高い寸法精度が必要となるため、コストが高くなる問題がある。

これに対し、寸法精度を必要としないガスケットとして、弾力性を有するエチレンープロピレンージエン系ゴム（EPDM）等からなるシール材が用いられている。その他にも、ブチルゴム、スチレンーブタジエン共重合体、エチレンー有機酸共重合体、天然ゴム、ブタジエンゴムなどを使用する方法（例えば、特許文献2参照）や、ゴムによるシール以外にも接着剤を使用する方法（例えば、特許文献3参照）などもある。

【0006】

ガスケットは、前述したようにシール材をガスケット状にした構造がよく用いられている。あらかじめガスケット状に成形したシール材を接着剤などでセパレータやMEAに接着したり、あるいはセパレータに直接成形する方法などがある。その他にも、ガスケットをOリング状に成形する方法や、寸法精度を必要としない構造として、独立気泡のスポンジ層を有するガスケット（例えば、特許文献4参照）も提案されている。

【0007】

このように、従来のガスケットは、単一あるいは複数の種々の材料をさまざまな形状に成形して用いられている。

しかしながら、これまで燃料電池のガスケットに用いられてきたシール材の材料は、高温の水蒸気に長時間さらされることで、材料であるポリマー中に含まれる官能基や未反応基、成形時に使用した添加剤の未反応成分や不純物などが遊離あるいは分解されたものが溶出することが知られている。

【0008】

例えば、通常のゴムは弾性を増すために加硫処理が施されており、未反応の硫黄成分が亜硫酸イオンの形で溶出する。また、次に説明するように、ハロゲン化物イオンも溶出される。フッ素ゴムからはフッ化物イオンが溶出し、また加硫速度を速める目的で、末端基に塩素や臭素が付加されたハロゲン化ブチルゴムからは、加水分解などにより塩化物イオンや臭化物イオンなどが遊離する。また、弾性を高めるために用いられる可塑剤や発火時の安全性を高めるために用いられる難燃剤などには、ハロゲン化物イオンやアンモニアなどが含まれており、これらの物質が溶出する。また、これらの添加物やゴム中の架橋不十分なモノマーや小分子量のポリマーなどの溶出も起こる。

【0009】

このように、ガスケットから溶出するイオンあるいは有機物は、以下に示すように燃料電池の特性低下を引き起こす。

第一に、冷却水や生成水の導電性が上昇することによる電池性能の低下が指摘されている（例えば、特許文献5参照）。

第二に、塩化物イオンなどのハロゲンイオンのように、白金と錯体を形成するイオン種や、アンモニアや亜硫酸イオンなどの白金表面への吸着性の高いイオン種は、燃料電池の電極を構成する触媒層にある白金の有効反応面積を減少させる。

【0010】

ガスケットから溶出するイオン種が白金電極に与える影響を確認するために、本発明者らは、図1に示す装置を用いて酸化還元反応の試験を行った。

図1は、酸化還元反応の試験を行うための装置の概略図である。

反応槽1中の電解液2として1Nの硫酸水溶液500mLを用い、作用極として 1 cm^2 に面積規制した $\phi 1\text{ mm}$ の白金線3および対極として $5\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の白金メッシュ4を用い、参照極はRHE（可逆水素電極）7とした。白金線3と白金メッシュ4の近傍には、酸素ガスまたは水素ガスを供給する燃料供給部材5を備えている。6は塩橋を表す。

【0011】

酸素還元反応を試験するときには酸素ガスを、水素酸化反応を試験するときには水素ガスを、燃料供給部材5により、作用極近傍にバブリングすることにより供給した。そして、目的とする反応ガスを30分間以上バブリングし、作用極の電位が安定した点を自然電位とした。電位が安定した後、ポテンシostatにより作用極の電位を自然電位から酸化反応では $+100\text{ mV}$ 、還元反応では -300 mV の電位になるよう制御し、3時間後の電流値を測定した。

【0012】

次いで、ガasketから溶出する可能性があるイオン種を含む溶液を反応槽1に添加し、3時間後の電流値を測定した。そして電解液を1Nの硫酸水溶液と交換し、さらに3時間後の電流値を測定した。この試験で添加した溶液は、亜硫酸、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、硫酸アンモニウムを含んでおり、それぞれのイオン濃度を、電解液中で 100 ppm 、 500 ppm 、 1000 ppm 、 5000 ppm と変化させた。

【0013】

図2は、塩化物イオンを 5000 ppm 添加した実験における酸素還元電流の変化を、初期電流値を 100% としたときの経過時間の推移で表している。図より、実験開始から500秒後に、塩酸（HCl）を添加すると、電流値の値は、 -0.2 mA/cm^2 の初期値（表中、黒ひし形）から、 -0.12 mA/cm^2 へと値が 40% 減少した（表中、黒三角）。次いで、塩酸を添加してから2000秒後に電解液を交換したが、電流値は変化しなかった（表中、黒丸）。

このことから、塩化物イオンは酸素還元電位において白金表面に吸着し、酸素還元反応が起こる活性サイトを塞いでしまい、つまり、塩化物イオンが白金表面

の有効反応面積を減少させることが分かった。

【0014】

次に、酸素還元電流値と電解液中の不純物濃度との関係を、不純物を含まない電解液における酸素還元電流値を100%として、図3に示す。図3より、亜硫酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオンおよびアンモニウムイオンを不純物として電解液に添加すると、添加量の増加に伴い電流値が減少することがわかる。また、フッ化物イオンを電解液に添加しても、電流値が変化しないことがわかる。

【0015】

また、水素酸化電流値と電解液中の不純物濃度との関係を、不純物を含まない電解液における水素酸化電流値を100%として、図4に示す。ここでも、酸素還元反応と同様に、亜硫酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオンおよびアンモニウムイオンを不純物として電解液に添加すると、添加量の増加に伴い電流値が減少することが分かる。また、フッ化物イオンを電解液に添加しても、電流値が変化しないことがわかる。

【0016】

以上より、ガスケットから溶出するイオン種の中で亜硫酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオンおよびアンモニウムイオンは、アノードおよびカソードの何れの電極反応においても、白金表面の有効反応面積を減少させることがわかる。

【0017】

第三に、有機物は触媒層の細孔、高分子電解質膜の表面または高分子電解質の官能基に吸着し、触媒層中における反応ガスや生成水の移動度を低下させる。

したがって、燃料電池の長期的な信頼性を得るためには、ガスケットから溶出する成分毎に溶出量を制御する必要がある。

【0018】

【特許文献1】

特開2003-7313号公報

【特許文献2】

特開2000-123145号公報

【特許文献3】

特開平 9-289029 号公報

【特許文献 4】

特開平 7-312223 号公報

【特許文献 5】

特開 2002-8676 号公報

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑み、ガスケットから溶出して電池の特性を劣化させる成分とその量を規制することにより、長期的に信頼性を維持する燃料電池を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質膜と、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む一対の電極と、前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一対の導電性セパレータと、前記導電性セパレータと水素イオン伝導性高分子電解質膜とに挟持され、かつ前記電極および前記ガス流路の周囲に位置するガスケットとを具備した高分子電解質型燃料電池であって、前記ガスケットが、80～100℃の純水中に完全に浸漬させた状態で50時間保持した際に、1g 当たりから純水中に溶出する成分及び量が、TOCで300 μ g 以下、アンモニウムイオンで50 μ g 以下、塩化物イオンで50 μ g 以下、臭化物イオンで20 μ g 以下、かつ亜硫酸イオンで10 μ g 以下である高分子電解質型燃料電池に関する。

【0021】

本発明は、ガスケットが含む各種溶出成分のうち燃料電池の性能を劣化させる特定の成分及びその量を規制するもので、ガスケットを構成するシール材そのものが前記の特定成分を規制値を超える量を含まないことが望ましいが、実際にはそのような材料は少ない。従って、実用的には、ガスケットを洗浄処理して特定の溶出成分を規制値以下に低減する方法によってガスケットを調製するのが好ましい。

そのような洗浄処理の好ましい例を以下の (a) ~ (d) に示す。

【0022】

(a) 80℃以上に保持した純水または pH が -0.3 以上の酸性水溶液中に、ガスケットを 10 時間以上浸漬させる。

(b) 二酸化炭素を含むガスをバブリングし、かつ 80℃以上に保持した純水中に、ガスケットを 10 時間以上浸漬させる。

(c) 80℃以上に保持した純水または pH が -0.3 以上の酸性水溶液中で、ガスケットを浸漬させ、1 時間以上超音波洗浄を行う。

(d) ガス温度 80℃以上かつ相対湿度 100% のガスに、ガスケットを 10 時間以上暴露させる。

【0023】

上述の (a) ~ (d) の処理は、ガスケット単体、またはセパレータと一体化したガスケットのいずれに対してもよい。

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明は、上記のようにシール材からなるガスケットから溶出して燃料電池の特性低下を引き起こす不純物の種類と量を規制し、不純物がガスケット中に含まれている場合には、これらを一定レベルまで除去する点に特徴を有する。

ガスケットから溶出する不純物には、硫化物イオン、亜硫酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、アンモニウムイオンおよび TOC などがある。TOC (total organic carbon) とは、水中に存在する有機物中の炭素の量を表し、有機体炭素ともいう。

【0025】

前記の不純物は、長期間の燃料電池の運転において、微量ずつ溶出・蓄積して、電池特性劣化を進行させる。しかし、所定の除去処理を行ったガスケットには、イオンおよび有機物が存在しないため、そのガスケットを用いた燃料電池は、高い電池特性を維持することができる。

【0026】

ガスケットを構成するシール材としては、例えば、フッ素ゴム、シリコーンゴ

ム、天然ゴム、EPDM、ブチルゴム、塩化ブチルゴム、臭化ブチルゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニルゴム、アクリルゴム、ポリイソプロピレンポリマー、パーフルオロカーボン、あるいはポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリエステル系およびポリアミド系などの熱可塑性エラストマー、あるいはイソプレンゴムおよびブタジエンゴムなどのラテックスを用いた接着剤、液状のポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、シリコンゴム、フッ素ゴムおよびアクリロニトリル-ブタジエンゴムなどを用いた接着剤などを挙げることができるが、特に限定はない。さらに、これらの材料を単体で用いても、あるいは2種類以上を混合もしくは複合して用いてもよい。

【0027】

また、上述したシール材からなるガスケットの機能を向上させるために、難燃剤や可塑剤などの添加剤を、目的とする機能を持つシール材を作製するために適宜配合してもよい。

難燃剤としては、例えば塩素化パラフィン、パークロロシクロデカン、クロレンド酸、フォスフェートエステル、フォスフォネート、フォスフォリネン、塩素化フォスフェートエステル、塩素化ジフォスフェート、臭素化フォスフェートエステル、テトラブロモ無水フタル酸、ポリジブロモフェニレンオキサイド、ポリテトラブロモスチレン、ヘキサブロモシクロドデカン、メラミンリン酸塩ジメラミンフォスフェート、ポリリン酸アンモニウムなどを挙げることができるが、特に限定されるものではない。

可塑剤としては、フタル酸エステル、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、ビフェニルテトラカルボン酸エステルなどを挙げることができるが、特に限定されるものではない。

【0028】

ガスケットから溶出するイオン種あるいは有機物が、電極あるいは高分子電解質の性能を劣化させることで電池特性を低下させることについては既述した。次に、実際の燃料電池の性能と溶出成分の量との関係を明らかにし、各成分につい

て許容できる溶出量を定める。

まず、本発明者らは、ガスケットから溶出する成分を効率的かつ再現性高く測定できる方法について検討した。その結果、ガスケットを構成する材料からなる試験片を、加熱した電気伝導度が $1 \mu S / cm$ 以下の純水に浸漬させて可溶成分を抽出し、その濃度を定量する方法が最適であることを見出した。

この試験における純水の温度については、現在想定されている燃料電池の運転温度が $60 \sim 90^{\circ}C$ と高温であり、またガスケットの材料の耐熱温度は約 $150^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ と種類により異なり、材料の可溶成分である遊離した有機物などについても、一定温度に達しないと溶出しない場合がある。したがって、実使用における溶出レベルを試験するためには、燃料電池の運転温度上限付近である $80^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ が適当である。

【0029】

また、溶出時間および試験片の形状については、同一ガスケットより同一重量の試験片 10 個を切り出し、その中の 5 個の試験片について粉碎処理を行うことで表面積が異なる 10 種類の試験片を作成し、溶出試験を行い、溶出する塩化物イオン濃度の時間変化を測定する実験より決定した。その結果、図 5 に示すように、初期の溶出速度にバラツキがあるものの、50 時間以降で測定値のバラツキが小さくなり、溶出量の変化量も小さくなることがわかった。したがって、溶出実験の時間は 50 時間以上とするのが適当である。また、量産での生産性を考慮した場合、試験時間は最短であることが要求されることから、本発明における溶出試験では試験時間を 50 時間とした。

【0030】

溶出試験後の純水中における溶出成分の定量については、イオンクロマトグラフィーや原子吸光分析、誘導結合プラズマ質量分析、誘導結合プラズマ発光分析などによるイオン成分の定量方法があり、また TOC 計測装置などにより TOC 成分の定量方法がある。水溶液中の微量元素濃度の分析ができれば、いずれの方法を用いてもよい。

各溶出成分の量と燃料電池の特性との関係を明らかにするために、構成する材料や成形後の処理により、各溶出成分の量が異なるガスケットを作成し、それを

用いた燃料電池スタックによる 10,000 時間の運転試験を実施した。その結果、溶出成分による燃料電池の長期運転での電圧低下を抑制するために必要な溶出量の上限があることを見いだした。具体的には各溶出成分の量について、TOC で $600 \mu\text{g}$ 以下、アンモニウムイオンおよび塩化物イオンで $100 \mu\text{g}$ 以下であり、臭化物イオンで $40 \mu\text{g}$ 以下であり、亜硫酸イオンで $20 \mu\text{g}$ 以下である。

【0031】

このようなイオン種および有機物の溶出量が少ないガスケットを作成する方法として、ガスケット単体、または接着もしくは直接成形によりセパレータと一体とした後に、洗浄によりイオン種および有機物を抽出する方法がある。イオンのような電荷をもった化学種は、水のように双極子モーメントが比較的大きく、電子供与性や電子受容性が大きい溶媒分子との親和性が高く、溶媒和イオンを生成しやすいことから、洗浄に用いる溶媒としては純水が最も適している。洗浄で用いられる純水は、ガスケットからのイオン抽出速度を速くし、ガスケットの二次汚染を防止する点から、電気伝導度が $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の超純水を用いることで、より高い洗浄効果が期待できる。

【0032】

また、ガスケットの材料もしくは添加物にアミン系の材料が用いられている場合のようにアンモニアが溶出するときには、既述の純水に酸を加えて酸性溶液とすることで、中和反応によりアンモニウムイオン抽出速度を高くし、洗浄効果を高めることができる。ここで使用する酸は、燃料電池の性能を低下させるイオン成分を含まないことが条件であり、硫酸または炭酸がこの条件に該当する。硫酸については、濃度が濃すぎると塩化物イオンや臭化物イオンといったハロゲンイオンや有機物の溶解度を低下させること、ガスケットの耐性や洗浄作業における安全性などから、洗浄液の pH は -0.3 以上とすることが好ましい。また、炭酸については、燃料電池の燃料極に供給されるガスでもあり、燃料電池の特性を低下させるイオン種が残存する可能性も低いため、洗浄に用いる酸としては望ましい。しかし、 80°C といった溶出を促進させる高温雰囲気での二酸化炭素の溶

解度は非常に低く、炭酸濃度が 10^{-4}mol/L の桁となるため、中和に必要な当量を得ることができない。そこで、ガスケットを浸漬させた洗浄液へ二酸化炭素を含むガスをバブリングすることで必要な炭酸イオンを供給することが可能となる。

【0033】

相対湿度 100% のガスにガスケットを暴露させて洗浄する方法もある。この場合、溶媒中に浸漬させたときと同様の洗浄効果が得られる。この方法では、ガスケット表面に結露した水が洗浄効果を示すが、水蒸気であるため 100℃ 以上の雰囲気温度における洗浄処理が可能である。洗浄時の温度雰囲気については、望ましくはガスケットに含まれる樹脂が耐えられる限界温度付近まで高温とした方が洗浄効果を高めるために望ましい。前述した溶出試験における純水温度と同様の理由で、雰囲気温度は 80℃ 以上とするのが好ましい。

【0034】

洗浄時間については、ガス温度が高温の場合には短縮できる場合もあるが、80℃ では水溶液へ浸漬させる場合と同様に 10 時間以上が必要となる。また、溶媒中への浸漬と同様に、酸性ガスを含む組成のガスを洗浄に用いることで、アンモニウムイオンの抽出を促進させる効果が得られることが確認された。ここで用いる酸性ガスとしては、ガスケットに使用されている材料を浸食するガスや、亜硫酸、塩化水素など燃料電池の特性を低下させるイオン種を含むガスは不適當であり、例えば燃料電池の燃料ガスに含まれる二酸化炭素などが適している。また、洗浄ガス中の酸性ガス濃度は、アンモニアの抽出速度を高めるためには高い方が望ましい。また、ここで使用する洗浄ガスは、密閉した空間内で停滞した状態でも、流速を持った状態のどちらでも問題はない。

【0035】

もう一つの溶出物質である有機物については、有機物が酢酸などの有機酸類を除いて一般的には双極子モーメントが小さな中性分子であるため、抽出には一般的に有機溶媒が適當である。しかしながら、ほとんどの有機溶媒はガスケットの構成材料である高分子化合物を溶解する性質を持つため、ガスケットの洗浄液としては不適當である。したがって、有機物の抽出においてもイオン種の場合と同

様に、純水あるいは水溶液系の溶媒を洗浄液として使用する。燃料電池の運転時に溶出する有機物のなかでも、例えば有機酸などは水に対する溶解度が高いため、洗浄液として純水あるいは水溶液系の溶媒を用いても、必要な洗浄効果を得ることができる。ガスケットに対する洗浄液の量は多いほど良いが、ガスケットが完全に没した状態となるに足るだけの量が最低限必要である。また、洗浄時の洗浄液温度については、前述した溶出試験における純水の場合と同様の理由で、80℃以上とすることで燃料電池運転時に溶出する成分を抽出することが可能となる。また、超音波洗浄機を用いてガスケット中の遊離成分に衝撃を与え、溶出を促進させることも有効であり、洗浄時間を短縮することが可能である。

【0036】

これまでに列挙した洗浄に要する時間は、洗浄前後での溶出試験の結果よりそれぞれ最適な条件を検討し、決定した。

また、ガスケットの材料として、既述のイオン種や有機物の溶出が少ない高分子化合物を用いることで、既述のイオン種および有機物の溶出量が少ないガスケットを作成することができる。

【0037】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0038】

(i) 電解質膜電極接合体 (MEA) の作製

まず、以下の実施例に共通して使用される電極の作製方法について説明する。

アセチレンブラック粉末に、平均粒径約 30 Å の白金粒子を 25 重量% 担持したものを電極の触媒粉末とした。この触媒粉末のイソプロピルアルコール分散液に、パーフルオロカーボンスルホン酸粉末をエチルアルコールに分散させた液を混合し、触媒ペーストを得た。

【0039】

電極の支持体になるカーボンペーパーを撥水処理した。ここでは外寸 8 cm × 10 cm、厚み 360 μm のカーボン不織布 (TGP-H-120、東レ (株))

製) からなる拡散層を、フッ素樹脂含有の水性ディスパーション (ネオフロン N D 1、ダイキン工業 (株) 製) に含浸した後、これを乾燥し、400℃で30分間加熱することで、撥水性を与えた。

前記の拡散層の一方の面に、触媒ペーストをスクリーン印刷法を用いて塗布することで触媒層を形成した。このとき、触媒層の一部は、拡散層の空隙に埋め込まれた。

このようにして触媒層と拡散層とからなる電極を得た。電極に含まれる白金量は 0.5 mg/cm^2 、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は 1.2 mg/cm^2 となるよう調整した。

【0040】

次に、外寸が $10 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ の水素イオン伝導性高分子電解質膜の裏表面面に、一対の電極を、触媒層が電解質膜に接するようにホットプレスで接合し、MEAを得た。ここでは、水素イオン伝導性高分子電解質として、パーフルオロカーボンスルホン酸を $50 \mu\text{m}$ の厚みに薄膜化したものを用いた。

【0041】

次に、上で作成したMEAの水素イオン伝導性高分子電解質膜に、冷却水、燃料ガス、及び酸化剤ガスのマニホールド孔を形成した。このMEAを図9に示す。図9はMEAのアノード側から見た正面図である。30は水素イオン伝導性高分子電解質膜を表している。高分子電解質膜30の片面にはアノード42が接合されている。高分子電解質膜30には、酸化剤ガスの入口側マニホールド孔31aおよび出口側マニホールド孔31b、燃料ガスの入口側マニホールド孔32aおよび出口側マニホールド孔32b、並びに冷却水の入口側マニホールド孔33aおよび出口側マニホールド孔33bが形成されている。

【0042】

(ii) セパレータの作製

大きさ $10 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ 、厚さ 4 mm のガラス状カーボン板に切削加工を施すことによりガス流路を形成して、図6および図7にそれぞれ示すようなカソード側セパレータ10およびアノード側セパレータ20を作製した。

カソード側セパレータ10は、酸化剤ガスの入口側マニホールド孔11aおよ

び出口側マニホールド孔 11b、燃料ガスの入口側マニホールド孔 12a および出口側マニホールド孔 12b、並びに冷却水の入口側マニホールド孔 13a および出口側マニホールド孔 13b を有する。セパレータ 10 は、カソードと対向する面に、酸化剤ガスの入口側マニホールド孔 11a と出口側マニホールド孔 11b とを連絡する凹部 14 を有し、この凹部は、仕切部 19 によりガス流路部で連通する 2 つの区画に区分され、それぞれの区画内には並行する複数のリブ 15 によりガス流路 16 が形成されている。

【0043】

同様に、アノード側セパレータ 20 は、酸化剤ガスの入口側マニホールド孔 21a および出口側マニホールド孔 21b、燃料ガスの入口側マニホールド孔 22a および出口側マニホールド孔 22b、並びに冷却水の入口側マニホールド孔 23a および出口側マニホールド孔 23b を有する。セパレータ 20 は、アノードと対向する面に、燃料ガスの入口側マニホールド孔 22a と出口側マニホールド孔 22b とを連絡する凹部 24 を有し、この凹部は、仕切部 29 によりガス流路部で連通する 2 つの区画に区分され、それぞれの区画内には並行する複数のリブ 25 によりガス流路 26 が形成されている。

上記のセパレータ 10 および 20 において、リブ 15 および 25 の幅は 1 mm、リブ間に形成されるガス流路 16 及び 26 は、幅 2 mm、深さ 1.5 mm である。

【0044】

図 8 はカソード側セパレータ 10 の背面図である。セパレータ 10 は、背面に、冷却水の流路を形成するための凹部 27 を有し、この凹部内には複数のリブ 28 が設けられている。凹部 27 の深さは 1.5 mm である。アノード側セパレータの背面にも前記と同様の冷却水の流路が形成されている。

【0045】

上記の MEA を、後述のガスケットを介してセパレータ 10 および 20 で挟むことにより単電池が構成される。隣接する単電池間には、カソード側セパレータ 10 とアノード側セパレータ 20 の背面に形成された凹部により冷却水の流路が形成される。以下の実施例においては、前記のような冷却部は 2 セル毎に設ける

こととし、冷却部を設けないところでは、上記のセパレータ 10 および 20 からなる複合セパレータの代わりに、一方の面が図 6 のようなカソード側セパレータであり、他方の面が図 7 のようなアノード側セパレータである単一のセパレータを用いた。

【0046】

(iii) ガスケットの作製

図 10 および図 11 にそれぞれカソード側ガスケットおよびアノード側ガスケットを示す。

カソード側ガスケット 50 は、カソード側セパレータ 10 の凹部 14 におけるリブ 15 を有する 2 つの区画に対応するところを切り欠いた他はセパレータ 10 と同様の形状を有し、燃料ガスのマニホールド孔 52 a および 52 b、並びに冷却水のマニホールド孔 53 a および 53 b を有する。

【0047】

同様に、アノード側ガスケット 60 は、アノード側セパレータ 20 の凹部 24 におけるリブ 25 を有する 2 つの区画に対応するところを切り欠いた他はセパレータ 20 と同様の形状を有し、酸化剤ガスのマニホールド孔 61 a および 61 b、並びに冷却水のマニホールド孔 63 a および 63 b を有する。

【0048】

(iv) 燃料電池の作製

MEA をカソード側ガスケットおよびアノード側ガスケットを介してカソード側セパレータおよびアノード側セパレータで挟んで単電池を構成し、そのような単電池を 100 セル積層した。ただし、前記のように、2 セル毎に冷却部を設けた。この積層体をステンレス鋼製集電板および樹脂製絶縁板を介して端板で挟み、締結ロッドにより固定した。締結圧はセパレータの単位面積当たり 10 kgf/cm^2 とした。

【0049】

(v) ガスケットの溶出試験

本発明のポイントである溶出試験について、その具体的な手順を説明する。

測定する試料の重量は 1 g とした。試料がガスケットのように固形の場合には

、成形後のガスケットより切り出したものを測定試料とした。また、測定する試料が接着剤のように液状の場合には、耐熱ガラス板の表面に目的の試料を 1 g 塗布し、乾燥して塗膜を形成し、これを測定試料とした。一方、イオン交換水を蒸留して調製した電気伝導度 $0.6 \sim 0.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ の純水をあらかじめ 90°C に加熱した後、50 g を秤量して、耐熱ガラス製の密封容器に所定の測定試料とともに密封した。次いで、密封容器を 95°C に制御されたウォーターバス中で加熱した。加熱後 50 時間が経過した時点で、ウォーターバス中より密封容器を取り出し、30 分間静置した。その後、イオンクロマトグラフィーおよび TOC 測定装置を用いて、上澄み液中のイオン成分および TOC の定量を行った。

【0050】

《実施例 1～26、比較例 1～45》

表 1～5 に記載の材料で図 10 および 11 に示す構造のガスケットを作製した。前記の表に挙げる材料は以下のものを使用した。

フッ素ゴム（バイトン、デュポン（株）製）

ブチルゴム（JSR BUTYL、JSR（株）製）

シリコンゴム（KE600、信越化学工業（株）製）

アクリルゴム（ノックスタイト、NOK（株）製）

EPDM（過酸化物架橋）（JSR EP、JSR（株）製）

イソプレンゴム（S加硫）（JSR IR2200、JSR（株）製）

【0051】

作製したガスケットの一部に、洗浄液へ浸漬させる洗浄処理を行った。洗浄条件は、次のとおりである。

ガスケットを収容する洗浄容器は、幅 15 cm、奥行き 5 cm、深さ 30 cm とし、ガスケットが完全に没するように、容器内に洗浄液を注ぎ入れた。ガスケットの洗浄中、洗浄液の温度は、容器外部からヒーターで加熱することにより、所定温度に所定時間保持した。

【0052】

洗浄液は、溶出試験で用いるものと同様の方法で作製した純水、およびこの純水に市販の特級濃硫酸を加えて濃度を $2\text{mol}/\text{L}$ （ $\text{pH} = -0.6$ ）および 1

mol/L (pH = -0.3) に調整した希硫酸を用いた。

二酸化炭素を含むガスをガスバブリングした純水による洗浄では、液化二酸化炭素ボンベから供給される二酸化炭素ガスを洗浄液中にバブリングさせた。

液温は、洗浄時の液温を 60℃、80℃、100℃のいずれかに調整し、また、洗浄時間は、5時間、10時間、15時間のいずれかとした。

【0053】

表1～5に記載の材料から作製され、それぞれの表に記載の条件で洗浄されたガスケットについて、溶出試験を行った。また、溶出液の電気伝導度を測定した。なお、表中材料の欄に記載された数値は配合比率（重量比）を表し、以下の表に置いても同様である。

【表 1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
材 料	フッ素ゴム	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ブチルゴム	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0
	シリコンゴム	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0
	アクリルゴム	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100
	EPDM (過酸化物架橋)	0	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0
洗 浄 条 件	インブレンゴム (S加硫)	0	0	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0
	洗 浄	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	洗 浄 液	—	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水
	ガスバブリング	—	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	洗 浄 液 pH	—	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	液 温 (°C)	—	80	80	80	80	80	80	80	80	80	100	100	100
	洗 浄 時 間 (hr)	—	10	10	10	10	15	15	15	15	15	10	10	10

【0054】

【表2】

実施例	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
フッ素ゴム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ブチルゴム	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0	0
シリコンゴム	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0
アクリルゴム	0	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0
EPDM (過酸化物架橋)	100	0	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0
イソプレンゴム (S加硫)	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0	0	100
洗浄	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
洗浄液	純水	純水	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	純水	純水	純水	純水	純水
ガスバブリング	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり
洗浄液pH	7	7	-0.3	-0.3	-0.3	-0.3	-0.3	4	4	4	4	4
液温(°C)	100	100	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
洗浄時間(hr)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

【0055】

【表 3】

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
材 料	フッ素ゴム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ブチルゴム	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0	0
	シリコンゴム	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0
	アクリルゴム	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0
	EPDM (過酸化物架橋)	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0
洗 浄 条 件	イソブレンゴム (S加硫)	0	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100
	洗 浄	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	洗 浄 液	-	-	-	-	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水
	ガスバブリング	-	-	-	-	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	洗 浄 液 pH	-	-	-	-	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	液 温 (°C)	-	-	-	-	80	80	80	80	80	60	60	60	60	60
	洗 浄 時 間 (hr)	-	-	-	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

【0056】

【表 4】

比較例	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
材料	フッ素ゴム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ブチルゴム	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0	0
	シリコンゴム	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0
	アクリルゴム	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0
材料	EPDM (過酸化物架橋)	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0
	イソブレンゴム (S加硫)	0	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100
洗浄条件	洗浄	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	洗浄液	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水
	ガスバブリング	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	洗浄液pH	7	7	7	7	-0.6	-0.6	-0.6	-0.6	-0.6	-0.3	-0.3	-0.3	-0.3	-0.3
	液温(℃)	100	100	100	100	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
洗浄条件	洗浄時間(hr)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	10	10	10	10	10

【0057】

【表5】

比較例	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
材料	フッ素ゴム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ブチルゴム	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0	0
	シリコンゴム	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0
	アクリルゴム	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0
	EPDM (過酸化物架橋)	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0
洗浄条件	インプレンゴム (S加硫)	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	100
	洗浄	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	洗浄液	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水	純水
	ガスバブリング	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	洗浄液pH	-0.3	-0.3	-0.3	-0.3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	液温(℃)	100	100	100	100	60	60	60	60	60	100	100	100	100	100
	洗浄時間(hr)	5	5	5	5	10	10	10	10	10	5	5	5	5	5

【0058】

上記の洗浄処理をしたガスケットを用いて高分子電解質型燃料電池を作製し、連続発電試験を行った。すなわち、燃料電池を85℃に保持し、一方の電極側に

83℃の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に78℃の露点となるよう加湿・加温した空気を供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、約96Vの電池開放電圧を得た。

この電池を燃料利用率85%、酸素利用率50%、電流密度0.7A/cm²の条件で連続発電試験を行い、発電開始24時間経過後の平均電圧と10,000時間経過後の平均電圧とを計測し、両者の電圧の差を求めた。

以上の結果を表6～8に示す。

【0059】

【表6】

実施例 No.	溶出試験							連続発電試験		
	電気 伝導度	TOC	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₃ ²⁻	24 時間	1万 時間	差
	μS/cm	μg	μg	μg	μg	μg	μg	V	V	V
1	892	258	15	53	2	ND	ND	69.0	62.0	7.1
2	11	291	ND	ND	ND	ND	ND	68.9	61.9	7.0
3	721	212	47	ND	ND	ND	ND	68.3	61.3	7.1
4	451	95	ND	ND	48	ND	ND	67.4	60.4	6.9
5	102	75	ND	ND	ND	17	ND	67.6	60.6	7.1
6	91	135	ND	ND	ND	ND	9	67.6	60.6	7.0
7	11	237	ND	ND	ND	ND	ND	67.8	60.8	7.0
8	509	182	33	ND	ND	ND	ND	68.1	61.1	6.8
9	249	95	ND	ND	26	ND	ND	67.3	60.3	6.9
10	80	75	ND	ND	ND	13	ND	67.1	60.1	7.0
11	65	145	ND	ND	ND	ND	6	68.0	61.0	6.8
12	11	273	ND	ND	ND	ND	ND	68.2	61.2	7.0
13	630	223	41	ND	ND	ND	ND	68.8	61.8	6.9
14	332	82	ND	ND	35	ND	ND	67.4	60.4	7.0
15	75	47	ND	ND	ND	12	ND	67.4	60.4	7.0
16	82	142	ND	ND	ND	ND	8	68.0	61.0	7.1
17	11	291	ND	ND	ND	ND	ND	68.4	61.4	7.0
18	449	213	29	ND	ND	ND	ND	67.4	60.4	6.9
19	442	79	ND	ND	47	ND	ND	68.8	61.8	7.0
20	102	91	ND	ND	ND	17	ND	68.1	61.1	6.9
21	91	163	ND	ND	ND	ND	9	68.9	61.9	7.0
22	11	291	ND	ND	ND	ND	ND	68.6	61.6	7.1
23	479	233	31	ND	ND	ND	ND	67.4	60.4	7.0
24	451	99	ND	ND	48	ND	ND	68.6	61.6	7.0
25	107	81	ND	ND	ND	18	ND	67.5	60.5	6.9
26	82	146	ND	ND	ND	ND	8	68.4	61.4	7.1

ND: 検出不可

【0060】

【表7】

比較例 No.	溶出試験							連続発電試験		
	電気 伝導度	TOC	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₃ ²⁻	24 時間	1万 時間	差
	μS/cm	μg	μg	μg	μg	μg	μg	V	V	V
1	295	821	17	ND	3	ND	ND	67.5	停止	-
2	1129	289	71	ND	5	ND	ND	67.7	47.7	20.1
3	1062	253	18	ND	85	ND	ND	67.6	51.1	16.6
4	697	234	17	ND	3	75	ND	68.0	12.8	55.1
5	503	275	13	ND	2	ND	31	67.8	18.4	49.4
6	288	811	15	ND	4	1	1	67.3	停止	-
7	1137	314	71	1	4	ND	ND	68.9	45.1	23.8
8	1074	261	19	ND	84	ND	ND	68.8	52.5	16.3
9	717	241	16	1	4	75	1	68.8	13.3	55.5
10	477	264	10	ND	3	ND	31	68.4	19.5	48.9
11	301	814	15	1	4	1	1	67.4	停止	-
12	1143	322	72	1	4	ND	ND	67.6	41.6	25.9
13	1041	269	18	ND	83	ND	1	67.9	52.0	15.8
14	679	252	16	ND	2	75	ND	68.4	13.1	55.3
15	497	255	10	1	6	ND	30	67.0	19.1	48.0
16	335	819	16	1	5	1	2	68.8	停止	-
17	1142	305	72	1	3	ND	ND	67.7	45.6	22.1
18	1048	253	18	1	82	ND	1	68.8	53.1	15.6
19	654	262	13	ND	4	75	ND	67.8	12.5	55.2
20	509	254	10	3	4	ND	31	67.5	18.8	48.5
21	洗浄前後で重量変化が1%以上となったため試験中止									
22										
23										
24										
25										
26	311	849	18	2	1	ND	ND	67.2	停止	-
27	1156	294	72	ND	6	ND	ND	68.8	48.1	20.8

ND: 検出不可

【0061】

【表 8】

比較例 No.	溶出試験							連続発電試験		
	電気 伝導度	TOC	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₃ ²⁻	24 時間	1万 時間	差
	μS/cm	μg	μg	μg	μg	μg	μg	V	V	V
28	1061	260	18	ND	85	ND	ND	68.4	52.0	16.5
29	652	235	15	ND	2	75	ND	67.1	12.2	54.9
30	546	282	15	2	2	ND	31	68.4	19.9	48.6
31	327	827	19	2	ND	ND	ND	67.1	停止	-
32	1177	286	72	2	6	ND	ND	68.5	48.0	20.6
33	1048	266	18	ND	83	ND	ND	68.6	52.6	16.0
34	691	243	16	ND	4	75	ND	68.9	13.5	55.3
35	503	299	13	ND	1	ND	31	67.6	18.5	49.0
36	328	840	19	ND	2	ND	ND	67.7	停止	-
37	1220	280	73	3	6	ND	1	67.6	46.4	21.3
38	1045	275	17	2	83	1	ND	67.5	51.5	16.0
39	692	232	16	ND	4	75	ND	67.4	12.5	55.0
40	551	311	14	2	3	ND	31	67.9	15.6	52.4
41	331	841	19	ND	2	ND	1	68.4	停止	-
42	1242	284	72	5	8	ND	1	67.1	46.3	20.9
43	1070	291	16	3	84	1	ND	67.6	51.3	16.3
44	745	248	18	1	6	75	ND	68.5	13.3	55.1
45	541	309	14	2	2	ND	31	67.8	16.7	51.2

ND: 検出不可

【0062】

実施例 1 では、フッ素ゴムを材料として用いることで、フッ化物イオン以外のイオン種および有機物の溶出量が低いガスケットを作製することができた。このガスケットを用いたときの連続発電試験における電圧変化は 7.1 V であった。フッ化物イオンは、図 3 および 4 から分かるように、電極である白金に対して性能劣化を引き起こさない。このことから、ガスケットから溶出する物質以外の要素に起因する電池特性の低下は、約 7.0 V であることがわかった。

【0063】

比較例 1 ～ 5 では、TOC、NH₄⁺、Cl⁻、Br⁻、SO₃²⁻について、それぞれの溶出量が高いガスケットを用いて燃料電池を作製して発電試験を行った。その結果、10,000 時間後には初期に比べて 16 V 以上電圧が低下した。また、比較例 1 のように、大きな電圧低下により 10,000 時間まで連続発電試験が不可能となる場合もあった。このことから、ガスケットから溶出するイオン

や有機物はそれぞれ独立して電池特性を低下させることがわかった。

【0064】

溶出液の電気伝導度と、燃料電池の電圧変化に着目すると、実施例1にあるように、フッ化物イオンの存在により、電気伝導度と電圧変化の相関性が悪くなるため、ガスケットの適否を判断するための因子としては、電気伝導度は不適當である。

【0065】

比較例1～5のガスケットに対し、条件を変えた洗浄処理を行うことで、実施例7～26、比較例6～45のように各成分の溶出量が異なるガスケットを得た。

実施例1、2、7、12、17、22および比較例1、6、11、16、21、26、31、36、41のTOCの溶出量を比較すると、TOCの溶出量が300 μ g以下では、電池特性の低下を引き起こさないことが分かる。

【0066】

実施例1、3、8、13、18、23および比較例2、7、12、22、27、32、37、42の NH_4^+ の溶出量を比較すると、 NH_4^+ の溶出量が50 μ g以下では、電池特性の低下を引き起こさないことが分かる。

実施例1、4、9、14、19、24および比較例3、8、13、23、28、33、38、43の Cl^- の溶出量を比較すると、 Cl^- の溶出量が50 μ g以下では、電池特性の低下を引き起こさないことが分かる。

【0067】

実施例1、5、10、15、20、25および比較例4、9、14、24、29、34、39、44の Br^- の溶出量を比較すると、 Br^- の溶出量が20 μ g以下では、電池特性の低下を引き起こさないことが分かる。

また、実施例1、6、11、16、21、26および比較例5、10、15、20、25、30、35、40、45の SO_3^{2-} の溶出量を比較すると、 SO_3^{2-} の溶出量が10 μ g以下では、電池特性の低下を引き起こさないことが分かる。

【0068】

以上の結果から、それぞれのイオン及び有機物の溶出成分について、溶出量の

許容量となる基準値が明らかとなった。また、溶出液の電気伝導度と電池電圧の差に着目すると、TOCやフッ化物イオンの存在により電気伝導度と電池特性との相関性が低いため、電気伝導度はガスケットの適否を判断するための因子としては不適當である。

【0069】

洗浄液へ浸漬させる洗浄条件において、実施例2～26および比較例6～45の結果から、液温を80℃以上、洗浄時間を10時間以上とすると、各溶出成分を前述した基準値以下にできることが確認された。

また、純水中に硫酸あるいは炭酸を供給してpHを低くした場合、アンモニウムイオンに関して、洗浄効果が高まることが確認された。それ以外の溶出成分については溶出量の変化は見られなかった。しかしながら、比較例21～25において、pH＝－0.6の洗浄液では洗浄前後でのガスケットの重量変化が1%以上となり、ガスケットの材料に化学的な劣化が引き起こされたため、溶出試験を行うことができなかった。以上の結果から、洗浄液のpHは－0.3～7.0の間であれば良いことが確認された。

【0070】

《実施例27～32、比較例46～50》

次に、表9および10に記載の材料を用い、既述の実施例と同様の条件でガスケットを作製した。そして、表9および表10に記載の条件でガスケットを洗浄した。ただし、ここでは、超音波洗浄機を用いてガスケットを洗浄した。

【0071】

【表9】

実施例		27	28	29	30	31	32
材 料	EPDM (S加硫)	100	100	100	100	100	100
	難燃剤A	5	5	5	5	5	5
洗 浄 条 件	洗浄	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	洗浄液	純水	純水	純水	硫酸	硫酸	硫酸
	液温(℃)	80	80	100	80	80	95
	洗浄時間(hr)	1	2	1	1	2	1

【0072】

【表 10】

比較例		46	47	48	49	50
材 料	EPDM (S加硫)	100	100	100	100	100
	難燃剤A	5	5	5	5	5
洗 浄 条 件	洗浄	なし	あり	あり	あり	あり
	洗浄液	—	純水	純水	硫酸	硫酸
	液温(°C)	—	95	60	95	60
	洗浄時間(hr)	—	0.5	2	0.5	2

【0073】

前記の材料には以下のものを使用した。

EPDM (S加硫) (JSR EP、JSR (株) 製)

難燃剤A (塩素化パラフィン) (トヨパラックス、東ソー (株) 製)

超音波洗浄機には、東京超音波技研 (株) 製の酸対応超音波洗浄機 (PUC-0715) を用いた。この洗浄機は、フッ酸、王水、塩酸、硫酸などの強酸に対する耐性を有する。また、洗浄機の振動板は、耐食性に優れ、かつ、添加剤をまったく含まない純粋なPVDF樹脂からなる等の特徴を有することから、本発明で使用する洗浄機として適当である。

【0074】

洗浄方法は、洗浄機にガスケットを入れ、ガスケットが完全に没するように洗浄液を注ぎ入れた後、超音波洗浄機のスイッチを入れて所定時間保持した。洗浄液が純水の場合、前述した溶出試験と同様のものを使用した。また、洗浄液が硫酸の場合、上記純水に市販の特級濃硫酸を加えて濃度を1mol/Lに調整した希硫酸を用いた。洗浄時の液温は、不純物の溶出を防ぐために石英管に入れたヒーターを洗浄液中に投入することで、60℃、80℃および95℃のいずれかに制御した。また、洗浄時間は、0.5時間、1時間および2時間のいずれかとした。

【0075】

次に、洗浄後のガスケットの溶出試験と溶出液の電気伝導度の測定を行った。また、洗浄後のガスケットを用いて上記と同様にして燃料電池を作製し、上記と同条件で連続発電試験を行った。結果を表11に示す。

【0076】

【表11】

	溶出試験							連続発電試験		
	電気伝導度	TOC	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	24時間	1万時間	差
	μS/cm	μg	μg	μg	μg	μg	μg	V	V	V
実施例27	1538	289	45	ND	45	18	7	68.5	61.5	7.1
実施例28	1095	268	35	ND	35	8	ND	68.0	61.0	7.0
実施例29	1341	279	41	ND	38	15	2	67.3	60.3	6.9
実施例30	1559	289	46	ND	43	18	7	68.4	61.4	6.9
実施例31	1192	279	41	ND	33	8	ND	68.4	61.4	7.0
実施例32	1375	295	45	ND	33	12	2	68.4	61.4	6.9
比較例46	4030	891	157	ND	129	35	31	67.5	停止	-
比較例47	3990	876	157	ND	126	34	30	67.9	停止	-
比較例48	3998	879	158	ND	126	34	30	68.0	停止	-
比較例49	4027	886	161	ND	124	34	30	67.7	停止	-
比較例50	4012	905	160	ND	123	35	29	68.2	停止	-

ND: 検出不可

【0077】

比較例46より、S加硫によるEPDMと難燃剤である塩素化パラフィンからなるガスケットの溶出試験は、全ての溶出成分で基準値を上回った。さらに、このガスケットを用いて組み立てた燃料電池の連続発電試験では、電圧の降下速度が速く、転極する単セルが発生したため10,000時間に達する前に試験を中止した。

【0078】

実施例27～29および比較例47、48の結果より、洗浄時の液温は80℃以上、洗浄時間は1時間以上であれば、各溶出成分を基準値以下にできることが確認された。洗浄時間については、ガスケットを洗浄液に浸漬させているだけの状態に比べ、超音波による振動を与えることで、溶出成分の抽出速度を10倍速くすることができた。

また、実施例30～32および比較例49、50の結果より、洗浄液を硫酸としても電池特性の低下を引き起こさないことが確認された。

【0079】

《実施例33～35、比較例51～54》

次に、表12および13に記載の材料を用い、既述の実施例と同様の条件でガ

スケットを作製した。そして、表 12 および 13 に記載の条件でガスケットを洗浄した。ただし、ここでは、ガスケットを加湿ガスに暴露することにより洗浄した。

【0080】

【表 12】

実施例		33	34	35
材料	EPDM (S加硫)	100	100	100
	難燃剤A	5	5	5
洗浄 条件	洗浄	あり	あり	あり
	洗浄ガス	Air	CO ₂	Air
	ガス温(°C)	80	80	120
	洗浄時間(hr)	10	10	10

【0081】

【表 13】

比較例		51	52	53	54
材料	EPDM (S加硫)	100	100	100	100
	難燃剤A	5	5	5	5
洗浄 条件	洗浄	あり	あり	あり	あり
	洗浄ガス	Air	CO ₂	Air	CO ₂
	ガス温(°C)	60	60	120	120
	洗浄時間(hr)	15	15	5	5

【0082】

前記の材料には以下のものを使用した。

EPDM (S加硫) (JSR EP、JSR (株) 製)

難燃剤A (塩素化パラフィン) (トヨパラックス、東ソー (株) 製)

洗浄方法については、上部および下部の二箇所バルブをつけた幅 15 cm、奥行き 5 cm、深さ 30 cm の耐圧容器中に、10 ml の純水とガスケットとを入れて密閉後、80℃または 120℃に保持した恒温層中で 5 時間、10 時間、15 時間のいずれかの時間保持した。

【0083】

ここでは、洗浄ガスとして、二酸化炭素を用いた。容器中のガスを空気から二

酸化炭素に入れ替える際には、ガスケットを入れた容器中に純水を充満させた後、上部バルブより二酸化炭素を入れつつ、下部バルブから純水を排水することにより、容器中のガスを二酸化炭素に置換した。

【0084】

次に、洗浄後のガスケットの溶出試験と溶出液の電気伝導度の測定を行った。また、洗浄後のガスケットを用いて上記と同様にして燃料電池を作製し、上記と同条件で連続発電試験を行った。結果を表14に示す。

【0085】

【表14】

	溶出試験							連続発電試験		
	電気伝導度	TOC	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₃ ²⁻	24時間	1万時間	差
	μS/cm	μg	μg	μg	μg	μg	μg	V	V	V
実施例33	1617	289	49	23	45	18	9	67.3	60.3	6.9
実施例34	1540	291	46	23	42	18	9	68.3	61.3	7.0
実施例35	1485	289	44	22	46	13	6	68.9	61.9	7.1
比較例51	3998	905	160	ND	123	36	29	68.8	停止	-
比較例52	4035	885	163	ND	122	36	28	67.5	停止	-
比較例53	4038	889	163	ND	121	37	29	67.8	停止	-
比較例54	3996	871	159	ND	122	36	30	67.3	停止	-

ND: 検出不可

【0086】

実施例33～35より、ガスケットを加湿ガス中に暴露し、適切な温度と、時間で保持すると、各溶出成分を基準値以下にできることが確認された。

実施例33、35および比較例51、53の結果より、各溶出成分を基準値以下にするには、80℃以上のガス温度、10時間以上の洗浄時間が必要であることがわかった。また、実施例34および比較例52、54の結果より、洗浄に用いるガスは二酸化炭素などの酸性ガスでも問題なく使用できることがわかった。

【0087】

《実施例36～44、比較例55～63》

次に、表15および16に記載のポリマー材料および添加物を組み合わせて、既述の実施例と同様の条件でガスケットを作製した。液状シリコンゴムなどの液状材料については、図6または7に示したセパレータの表面に塗布し、その塗

膜により図10または11に示す形状のガスケットを形成した。洗浄方法は、実施例6と同様とし、80℃の純水中に10時間浸漬させた。液状のガスシールについては、セパレータの表面に塗布してセパレータと一体にガスケットを形成し、これを洗浄水に没するように漬け、洗浄した。

【0088】

【表15】

実施例	36	37	38	39	40	41	42	43	44
材料									
EPDM (S加硫)	100	0	0	0	0	0	0	0	0
熱可塑性エラストマー	0	100	0	0	0	0	0	0	0
ブタジエンゴムラテックス	0	0	100	0	0	0	0	0	0
液状シリコンゴム	0	0	0	100	0	0	0	0	0
液状フッ素ゴム	0	0	0	0	100	0	0	0	0
フッ素ゴム	0	0	0	0	0	100	100	100	100
難燃剤A (塩素化パラフィン)	0	0	0	0	0	5	0	0	0
難燃剤B (テトラブプロモ無水フタル酸)	0	0	0	0	0	0	5	0	0
可塑剤A (フタル酸エステル)	0	0	0	0	0	0	0	5	0
可塑剤B (ピロメリット酸エステル)	0	0	0	0	0	0	0	0	5
洗浄	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり

【0089】

【表 16】

比較例	55	56	57	58	59	60	61	62	63
材料									
EPDM (S加硫)	100	0	0	0	0	0	0	0	0
熱可塑性エラストマー	0	100	0	0	0	0	0	0	0
ブタジエンゴムラテックス	0	0	100	0	0	0	0	0	0
液状シリコンゴム	0	0	0	100	0	0	0	0	0
液状フッ素ゴム	0	0	0	0	100	0	0	0	0
フッ素ゴム	0	0	0	0	0	100	100	100	100
燐燃剤A (塩素化パラフィン)	0	0	0	0	0	5	0	0	0
燐燃剤B (テトラプロモ無水フタル酸)	0	0	0	0	0	0	5	0	0
可塑剤A (フタル酸エステル)	0	0	0	0	0	0	0	5	0
可塑剤B (ピロメリット酸エステル)	0	0	0	0	0	0	0	0	5
洗浄	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

【0090】

前記の材料には以下のものを使用した。

フッ素ゴム (バイトン、デュポン (株) 製)

EPDM (S加硫) (JSR EP、JSR (株) 製)

熱可塑性エラストマー (グリラックスA、大日本インキ化学工業 (株) 製)

ブタジエンゴムラテックス (JSR0700、JSR (株) 製)

液状シリコンゴム (KE、信越化学工業 (株) 製)

液状フッ素ゴム (ダイセルG、ダイキン工業 (株) 製)

【0091】

難燃剤A (塩素化パラフィン) (トヨパラックス、東ソー (株) 製)

難燃剤B (テトラブロモ無水フタル酸)

(FM200、グレートレークスケミカル社製)

可塑剤A (フタル酸エステル) (DOP、(株) ジェイ・プラス製)

可塑剤B (トリメリット酸エステル) (トリメックス、花王 (株) 製)

【0092】

次に、洗浄後のガスケットの溶出試験と溶出液の電気伝導度の測定を行った。
また、洗浄後のガスケットを用いて上記と同様にして燃料電池を作製し、上記と同条件で連続発電試験を行った。結果を表17に示す。

【0093】

【表17】

	溶出試験							連続発電試験		
	電気伝導度	TOC	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₃ ²⁻	24時間	1万時間	差
	μS/cm	μg	μg	μg	μg	μg	μg	V	V	V
実施例36	912	288	48	ND	ND	19	8	67.7	60.7	7.0
実施例37	41	289	2	ND	ND	ND	ND	68.4	61.4	7.0
実施例38	65	292	3	ND	1	ND	ND	67.0	60.0	7.1
実施例39	630	279	41	ND	ND	ND	ND	68.1	61.1	6.9
実施例40	647	289	ND	53	ND	ND	ND	67.4	60.4	7.0
実施例41	891	192	1	43	38	ND	ND	68.5	61.5	7.0
実施例42	546	188	ND	41	ND	8	ND	68.4	61.4	7.0
実施例43	551	282	ND	45	ND	ND	ND	68.5	61.5	7.1
実施例44	455	279	ND	37	ND	ND	ND	68.4	61.4	7.0
比較例55	2848	849	158	ND	ND	36	29	68.9	停止	-
比較例56	385	472	12	ND	21	ND	ND	68.4	18.5	49.9
比較例57	29	457	ND	ND	2	ND	ND	67.4	21.2	46.2
比較例58	1249	792	82	ND	ND	ND	ND	67.5	停止	-
比較例59	1007	853	ND	83	ND	ND	ND	67.4	停止	-
比較例60	1482	289	ND	53	91	ND	ND	67.8	49.8	18.1
比較例61	984	278	ND	61	ND	45	ND	67.2	38.1	29.3
比較例62	659	453	ND	54	ND	ND	ND	67.5	22.4	45.1
比較例63	707	442	ND	58	ND	ND	ND	68.0	25.6	42.5

ND: 検出不可

【0094】

比較例55～63の各ガスケットについて、洗浄を行っていない場合には、溶

出する成分により大きく電池性能が低下した。一方、洗浄を行った実施例 3 6 ～ 4 4 のガスケットでは、溶出成分の量が低減され、電池特性の低下も約 7 V に抑制することができた。

【0 0 9 5】

【発明の効果】

本発明によれば、燃料電池のガスケットから溶出する T O C、アンモニウムイオン、塩化物イオン、臭化物イオン、および亜硫酸イオンの量を所定の基準値以下に制御することにより、燃料電池の長期連続運転における特性劣化を抑制することが可能である。

【0 0 9 6】

また、ガスケットの構成材料として、既述の成分の溶出量が基準値以下である材料を用いて構成材料を洗浄処理するか、またはガスケットを成形後に洗浄処理をすることにより、上記特性を有するガスケットを作製することが可能となる。従って、安価で、加工性と成形性に優れた樹脂を材料に用いてガスケットを製造することが可能となり、燃料電池のガスケットの生産性も向上する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

酸化還元反応の試験を行うための装置の概略構成を示す図である。

【図 2】

白金電極による酸素還元電流に対する塩化物イオンの影響を示す図である。

【図 3】

白金電極による酸素還元電流に対する各種イオンの影響を示す図である。

【図 4】

白金電極による水素還元電流に対する各種イオンの影響を示す図である。

【図 5】

ガスケットに含まれている塩化物イオンの溶出試験の結果を示す図である。

【図 6】

カソード側セパレータの正面図である。

【図 7】

アノード側セパレータの正面図である。

【図 8】

カソード側セパレータの背面図である。

【図 9】

MEA のアノード側から見た正面図である。

【図 10】

カソード側ガスケットの正面図である。

【図 11】

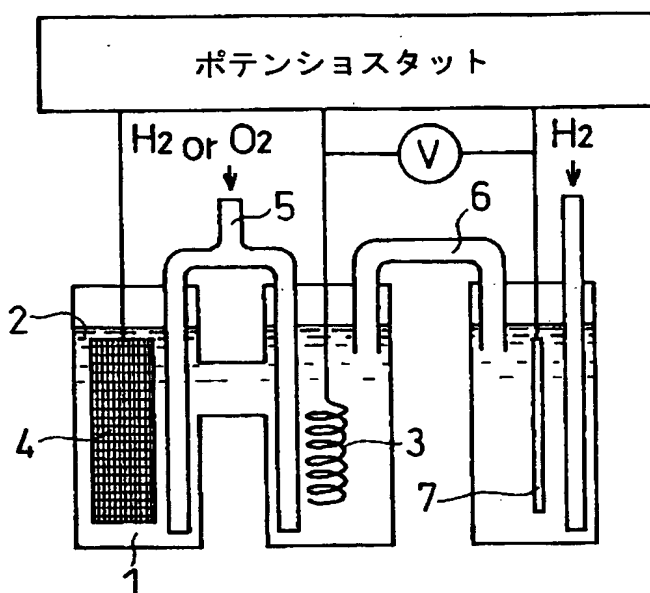
アノード側ガスケットの正面図である。

【符号の説明】

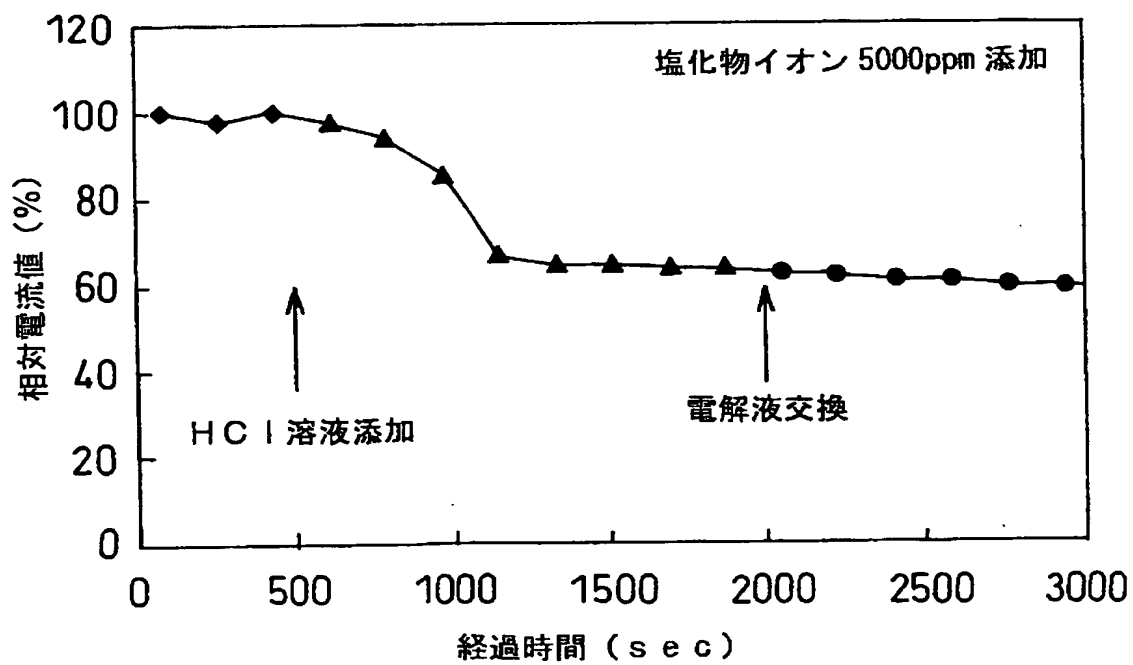
- 10 カソード側セパレータ
- 11a、21a、31a、61a 酸化剤ガスの入口側マニホールド孔
- 11b、21b、31b、61b 酸化剤ガスの出口側マニホールド孔
- 12a、22a、32a、52a 燃料ガスの入口側マニホールド孔
- 12b、22b、32b、52b 燃料ガスの出口側マニホールド孔
- 13a、23a、33a、53a、63a 冷却水の入口側マニホールド孔
- 13b、23b、33b、53b、63b 冷却水の出口側マニホールド孔
- 14、24、27 凹部
- 15、25、28 リブ
- 16、26 ガス流路
- 19、29、59、69 仕切部
- 20 アノード側セパレータ
- 30 水素イオン伝導性高分子電解質膜
- 50 カソード側ガスケット
- 60 アノード側ガスケット

【書類名】 図面

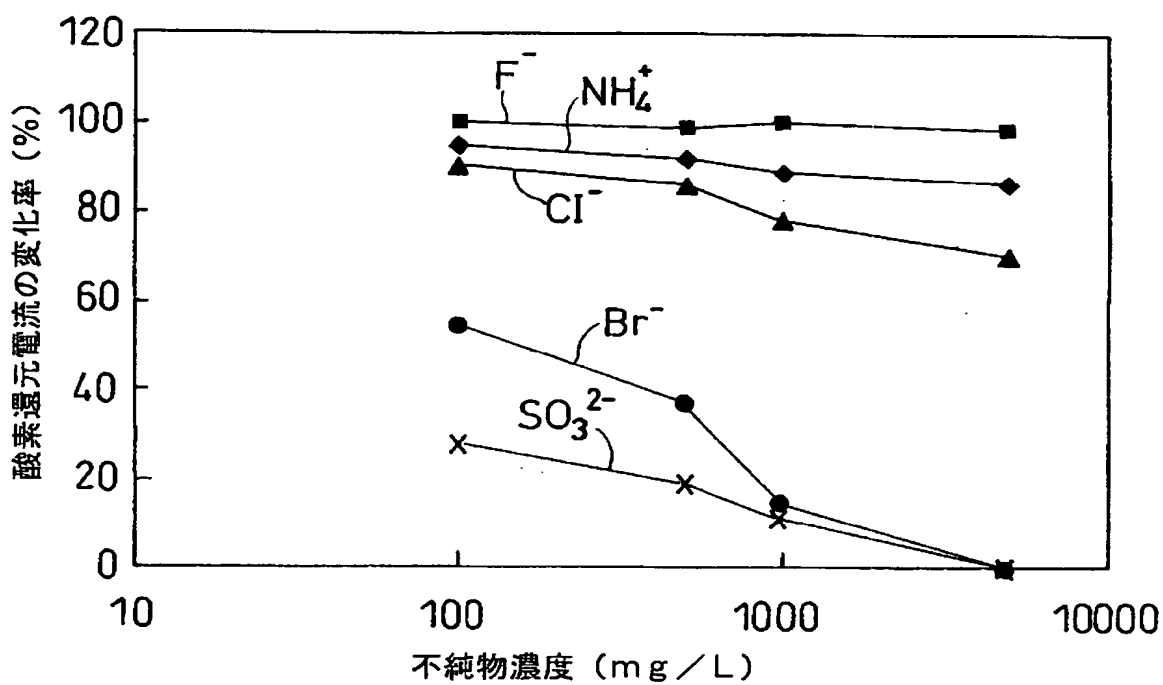
【図 1】



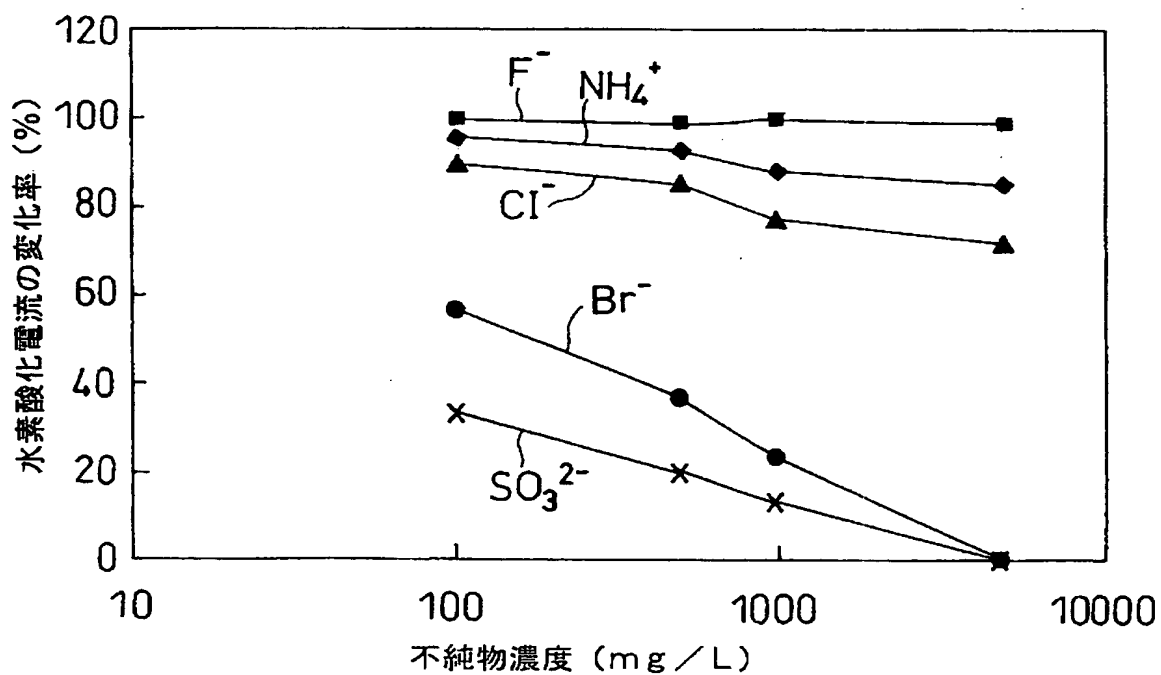
【図 2】



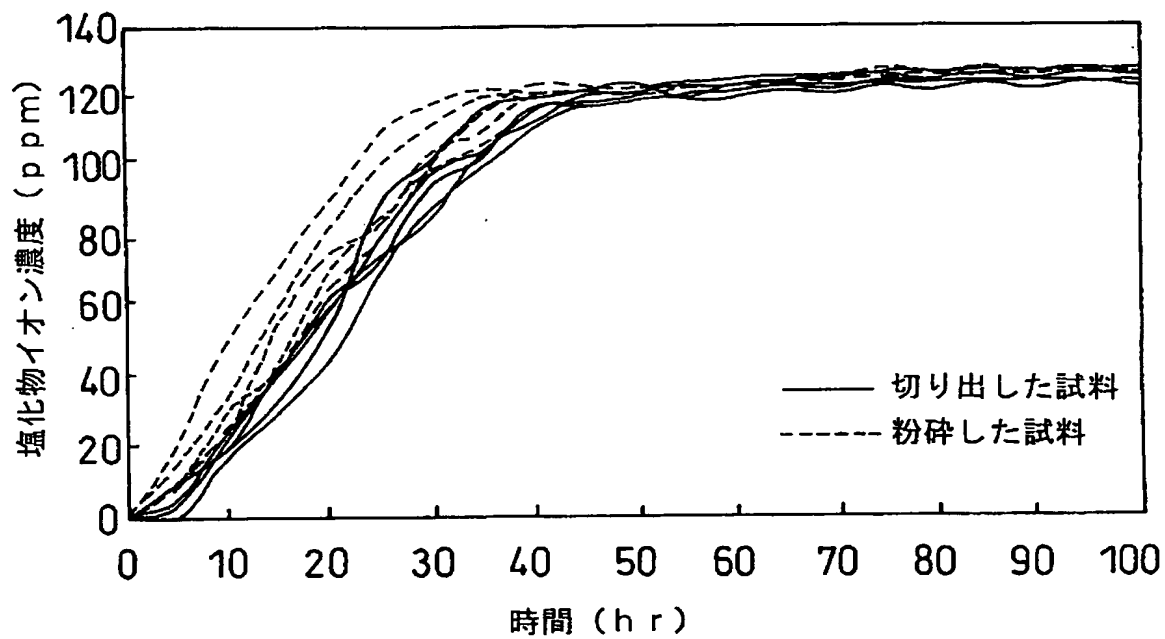
【図 3】



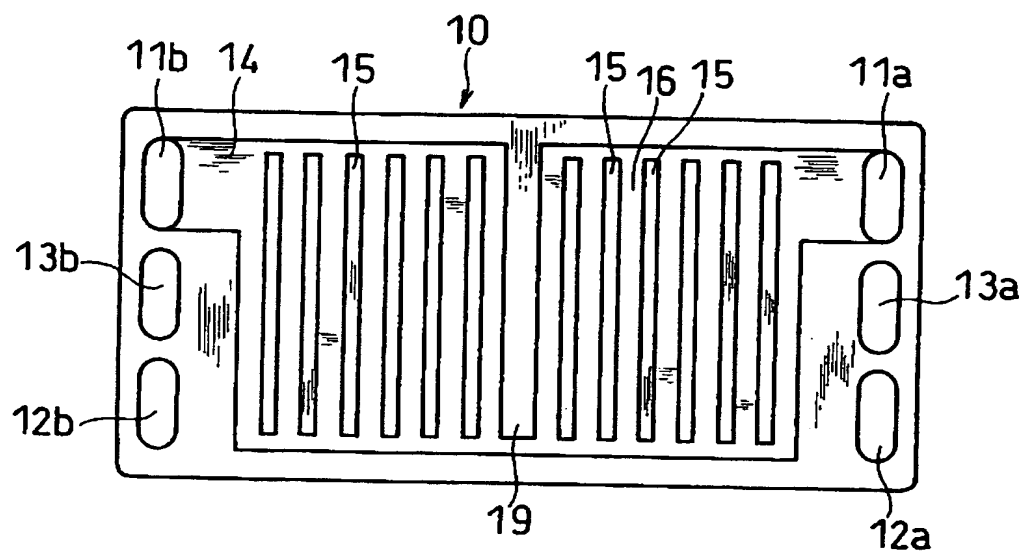
【図 4】



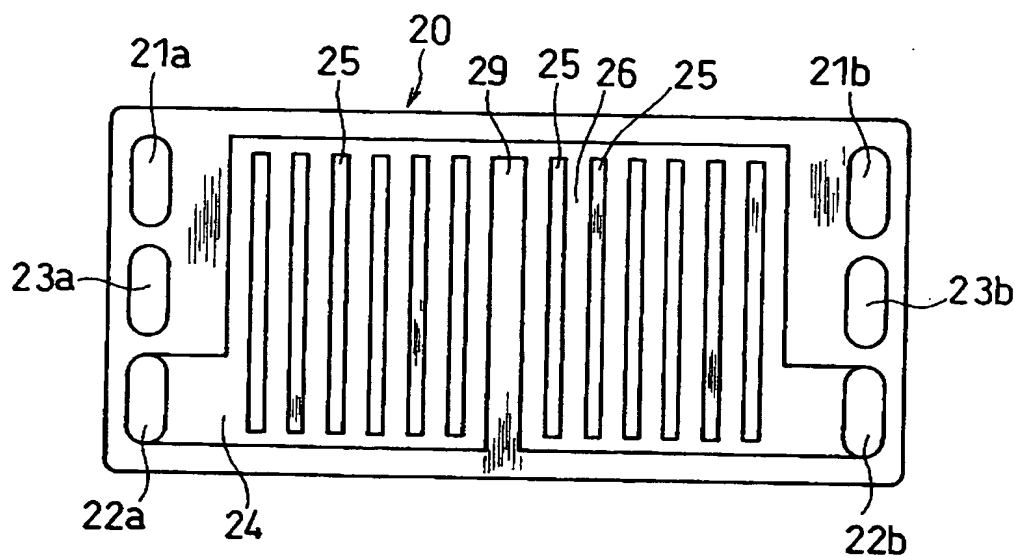
【図5】



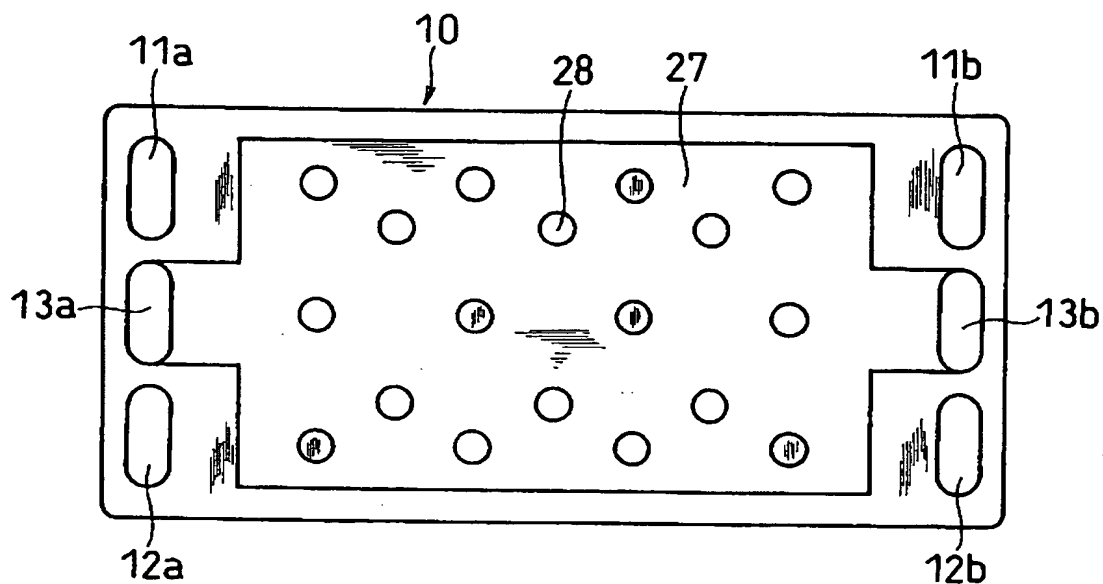
【図6】



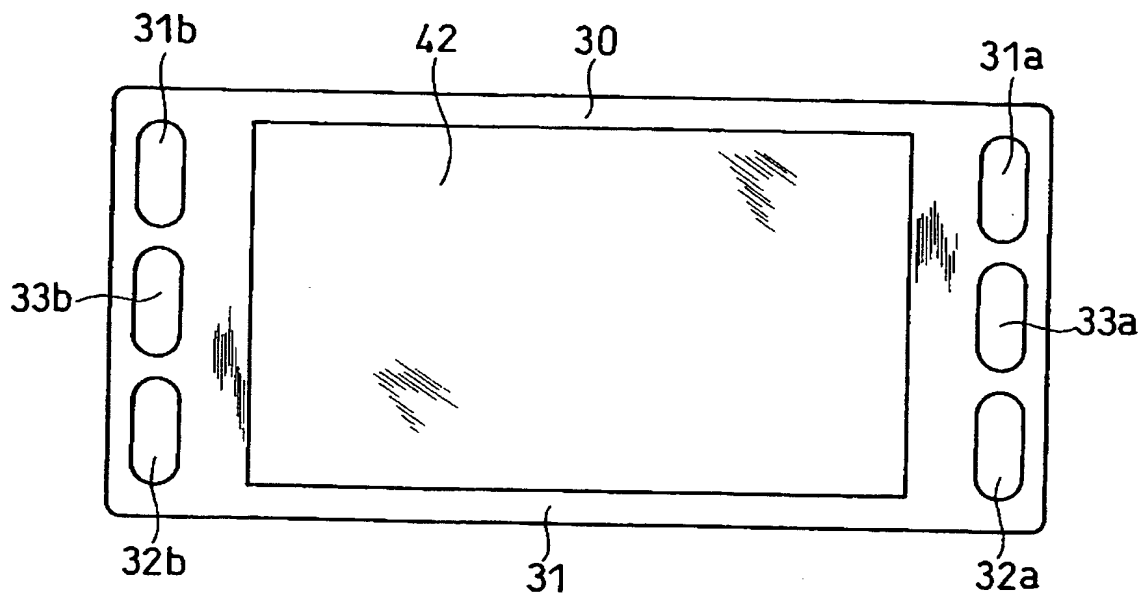
【図 7】



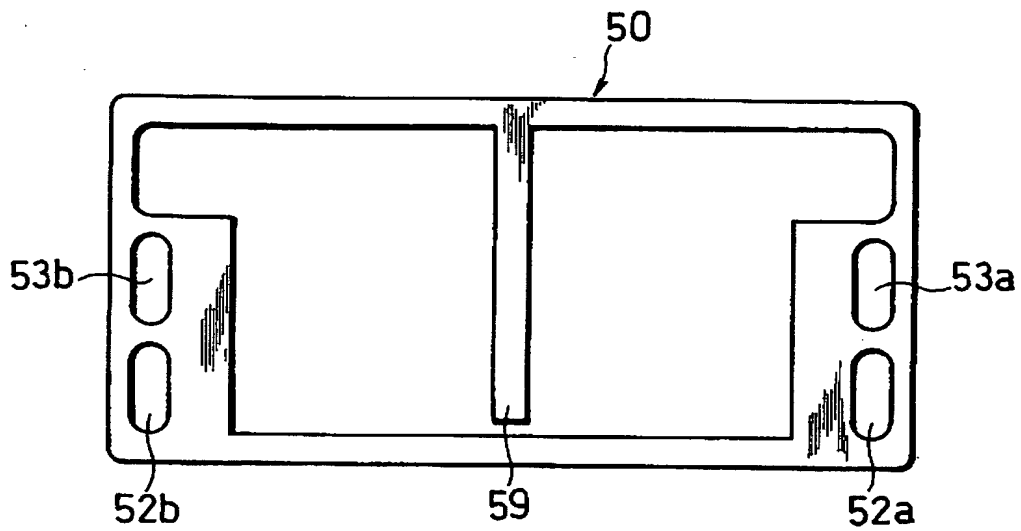
【図 8】



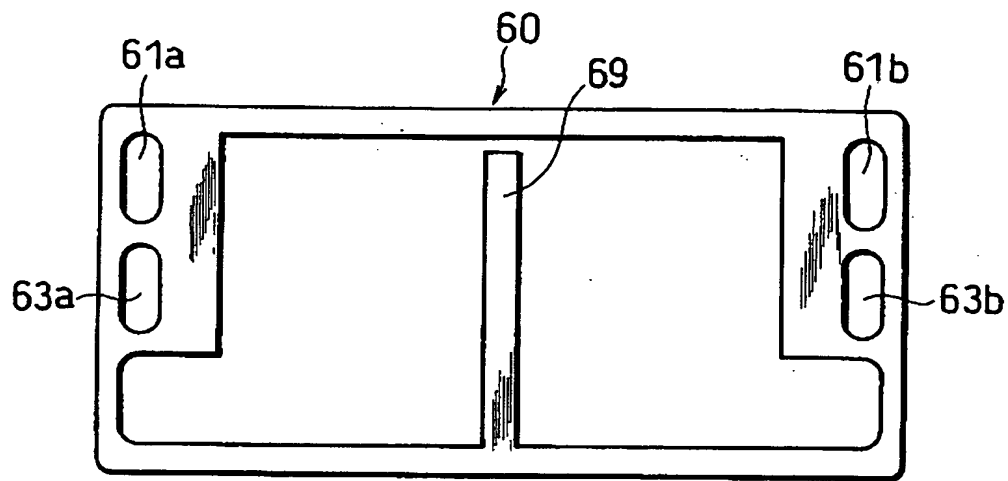
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池のガスケットから溶出する成分とその量を制御することにより、長期的に信頼性を維持する燃料電池を提供する。

【解決手段】 高分子電解質膜と、その両面を挟む一対の電極と、電極の一方に燃料ガスを、他方に酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータと、セパレータと高分子電解質膜とに挟持され、かつ電極およびガス流路の周囲に位置するガスケットとを具備し、ガスケットは、80～100℃の純水中に完全に浸漬させた状態で50時間保持した際1g当たりから純水中に溶出する成分及び量が、TOCで300 μ g以下、アンモニウムイオンで50 μ g以下、塩化物イオンで50 μ g以下、臭化物イオンで20 μ g以下、かつ亜硫酸イオンで10 μ g以下である。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 9 0 9 8 2
受付番号	5 0 3 0 1 1 0 9 8 3 9
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 7 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 15 年 7 月 3 日

特願 2 0 0 3 - 1 9 0 9 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社